

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



#8

J1036 U.S. PTO

10/020920



12/19/01

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 65 028.7

**Anmeldetag:** 23. Dezember 2000

**Anmelder/Inhaber:** Degussa AG, Düsseldorf/DE

**Erstanmelder:** Degussa-Hüls Aktiengesellschaft,  
Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:** Mit Kalium dotierte pyrogene Oxide

**IPC:** C 01 G, C 09 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. November 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
im Auftrag

Sleek

### Mit Kalium dotierte pyrogene Oxide

Die Erfindung betrifft mittels Aerosol mit Kalium dotierte pyrogene Oxide, das Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

- 5 Die Dotierung von pyrogenen Oxiden mittels Aerosol wird in DE 196 50 500 beschrieben. Dort wird gezeigt wie in eine Flamme, in der ein pyrogenes Oxid durch Flammenhydrolyse erzeugt wird, zusätzlich ein Aerosol eingespeist wird.

10 In diesem Aerosol befindet sich ein Salz der zu dotierenden Verbindung(en).

- Es wurde nun gefunden, daß bei der Verwendung von Kaliumsalzen als Dotierkomponente die Struktur, das heißt der Verwachsungsgrad und auch die Morphologie (das heißt das Erscheinungsbild) der Primärteilchen entscheidend  
15 verändert werden. Erfindungsgemäß setzt diese Veränderung der Morphologie bei einem Kaliumgehalt von mehr als 0,03 Gew.-% ein.

- Gegenstand der Erfindung sind mittels Aerosol mit Kalium dotierte pyrogen hergestellte Oxide von Metallen oder  
20 Metalloiden, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Basiskomponente ein pyrogen nach der Art der Flammenoxidation oder bevorzugt der Flammenhydrolyse hergestelltes Oxid ist, das mit Kalium von mehr als 0,03 bis 20 Gew.-% dotiert ist, wobei die Dotierungsmenge  
25 vorzugsweise im Bereich von 500 bis 20.000 ppm liegt und die Dotierungskomponente ein Salz des Kaliums ist, und die BET-Oberfläche des dotierten Oxids zwischen 1 und 1000 m<sup>2</sup>/g liegt.

- Die Breite der Teilchengrößenverteilung ist definiert als  
30 der Quotient  $d_n/d_a$ , mit  $d_n$  als arithmetischer Teilchendurchmesser und  $d_a$  der gemittelte Teilchendurchmesser über die Oberfläche. Beträgt der Quotient  $d_u/d_a$  den Wert 1, liegt eine monodisperse

Verteilung vor. D.h. je näher der Wert an 1 liegt, umso enger ist die Teilchengrößenverteilung.

Die enge Teilchengrößenverteilung, definiert durch den Wert  $d_n/d_a$  sorgt dafür, daß bei den chemisch-mechanischen

- 5 Polieren keine Kratzer durch große Teilchen hervorgerufen werden.

Die durchschnittliche Teilchengröße kann kleiner 100 nanometer betragen und die Breite der Teilchengrößenverteilung mindestens 0,7 beträgt.

- 10 Das Oxid kann bevorzugt Siliziumdioxid sein. Der pH-Wert des dotierten pyrogenen Oxids, gemessen in einer 4-prozentigen wäßrigen Dispersion kann mehr als 5, bevorzugt von 7 bis 8 betragen. Die BET-Oberfläche des dotierten Oxids kann zwischen 1 und 1000 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt zwischen 60  
15 und 300 m<sup>2</sup>/g liegen.

Die (DBP-Zahl) Dibutylphthalatabsorption kann keinen meßbaren Endpunkt erkennen lassen, und die BET-Oberfläche des dotierten Oxids kann zwischen 1 und 1000 m<sup>2</sup>/g liegen.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur  
20 Herstellung der mittels Aerosol mit Kalium dotierten pyrogenen Oxide von Metallen und/oder Metalloiden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man in eine Flamme, wie sie zur Herstellung von pyrogenen Oxiden, bevorzugt von Siliziumdioxid nach der Art der Flammenoxidation oder  
25 bevorzugt der der Flammenhydrolyse benutzt wird, ein Aerosol, hergestellt aus einer Kaliumsalzlösung mit einem Gehalt an Kaliumchlorid von größer 0,5 Gew.-% KCl einspeist, dieses Aerosol vor der Reaktion mit dem Gasgemisch der Flammenoxidation beziehungsweise  
30 Flammenhydrolyse homogen mischt, dann das Aerosol-Gasgemisch in einer Flamme abreagieren läßt und die entstandenen pyrogenen mit Kalium dotierten Oxide in bekannter Weise vom Gasstrom abtrennt, wobei als

Ausgangsprodukt des Aerosols eine Kaliumsalzlösung dient, die das Kaliumsalz enthält, wobei man das Aerosol durch Vernebelung durch einen Aerosolgenerator vorzugsweise nach der Zweistoffdüsenmethode herstellt.

- 5 Das Verfahren zur Herstellung von pyrogenen Oxiden wie zum Beispiel Siliziumdioxid ist bekannt aus Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie 4. Auflage, Band 21, Seite 464 (1982). Als Ausgangsstoff kann neben Siliziumtetrachlorid jede verflüchtbare Verbindung des Siliziums wie zum Beispiel Methylmonochlorsilan eingesetzt werden.

Ein Verfahren zur Herstellung von mittels Aerosol dotiertem Siliziumdioxid ist bekannt aus DE 196 50 500.

- 15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann zusätzlich Sauerstoff hinzugegeben werden.

- Das erfindungsgemäße mittels Aerosol mit Kalium dotierte Siliziumdioxid weist eine deutlich schmalere Teilchengrößenverteilungskurve als das bekannte Siliziumdioxid auf. Es eignet sich auf Grund dessen insbesondere zur Verwendung als Abrasionsmittel bei dem CMP (Chemical Mechanical Polishing). Das Kalium ist bei dem erfindungsgemäßen Siliziumdioxid gleichmäßig verteilt. Es ist auf dem EM-Aufnahmen nicht zu lokalisieren.

- 25 Die so mit Kalium dotierten pyrogenen Oxide weisen überraschenderweise im elektronenmikroskopischen Bild sphärische, runde Primärpartikel auf, die nur sehr wenig miteinander verwachsen sind, was sich darin äußert, daß bei einer „Strukturbestimmung“ nach der DBP-Methode kein Endpunkt erkennbar ist. Weiterhin können aus diesen mit Kalium dotierten pyrogenen Pulvern hochgefüllte Dispersionen niedriger Viskosität hergestellt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung mittels Aerosol mit Kalium dotierten pyrogenen Oxide als

Füllstoff, als Trägermaterial, als katalytisch aktive Substanz, als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Dispersionen, als Poliermaterial (CMP-Anwendungen), als keramischen Grundstoff, in der Elektronikindustrie, in der Kosmetikindustrie, als Additiv in der Silikon- und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie von flüssigen Systemen, zur Hitzeschutzstabilisierung, in der Lackindustrie.

Der erfindungsgemäße Gegenstand wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert und beschrieben:

Es wird eine Brenneranordnung benutzt, wie sie in der DE OS 196 50 500 beschrieben ist.

Beispiel 1: Vergleichsbeispiel ohne Dotierung mit Kaliumsalzen jedoch mit Wasserdampf

4,44 kg/h  $\text{SiCl}_4$  werden bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners bekannter Bauart gemäß DE 196 50 500 Al überführt. In dieses Rohr werden zusätzlich 2,9  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Wasserstoff sowie 3,8  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft und 0,25  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Sauerstoff eingespeist. Dieses Gasgemisch strömt aus der inneren Brennerdüse und brennt in den Brennerraum des wassergekühlten Flammrohres.

In die Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich 0,3  $\text{Nm}^3/\text{h}$  (Sekundär-)Wasserstoff und 0,3  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Stickstoff eingespeist.

Aus der Umgebung werden noch ca. 10  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft in das unter leichtem Unterdruck stehende Flammrohr eingesaugt. (Offene Brennerfahrweise).

Die zweite Gaskomponente, die in das Axialrohr eingegeben wird, besteht in diesem Vergleichsbeispiel aus Wasserdampf, der durch Überhitzen bei ca. 180 °C von destilliertem Wasser erzeugt wird. Als Aerosolgenerator dienen dabei 2

Zweistoffdüsen, die eine Vernebelungsleistung von 250 g/h Wasser erbringen.

Der vernebelte Wasserdampf wird unter Zuhilfenahme eines Traggasstromes von ca. 2 Nm<sup>3</sup>/h Luft durch beheizte  
5 Leitungen geführt, wobei der Wasserdampfnebel bei Temperaturen um ca. 180 °C in Gas übergeht.

Nach der Flammenhydrolyse werden die Reaktionsgase und die entstandene pyrogene Kieselsäure durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei der  
10 Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.

Die entstandene pyrogene Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden  
15 bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft noch anhaftende Salzsäurereste von der Kieselsäure entfernt.

Die BET-Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure beträgt 124 m<sup>2</sup>/g.

20 Die Breite der Teilchengrößenverteilung wird wie folgt ermittelt:

$$d_n = 16,67 \text{ nm}$$

$$d_a = 31,82 \text{ nm}$$

Der Quotient  $q_1 = \frac{d_n}{d_a} = 0,52$ .

25 Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die analytischen Daten der erhaltenen Kieselsäure sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 2: Dotierung von Aerosil mit Kalium gemäß Erfindung



- 4,44 kg/h  $\text{SiCl}_4$  werden bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners bekannter Bauart gemäß DE 196 50 500 A1 überführt. In dieses Rohr werden zusätzlich 4,7  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Wasserstoff sowie 3,7  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft und 1,15  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Sauerstoff eingespeist. Dieses Gasgemisch strömt aus der inneren Brennerdüse und brennt in den Brennerraum des wassergekühlten Flammrohres.

- In die Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich 0,5  $\text{Nm}^3/\text{h}$  (Sekundär-)Wasserstoff und 0,3  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Stickstoff eingespeist.

Aus der Umgebung werden noch ca. 10  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft in das unter leichtem Unterdruck stehende Flammrohr eingesaugt. (Offene Brennerfahrweise).

- Die zweite Gaskomponente, die in das Axialrohr eingegeben wird, besteht aus einem Aerosol, das aus einer 12,55 prozentigen wäßrigen Kaliumchloridlösung erzeugt wird. Als Aerosolgenerator dienen dabei 2 Zweistoffdüsen, die eine Vernebelungsleistung von 255 g/h Aerosol erbringen. Dieses wäßrige Salz-Aerosol mittels 2  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Tragluft durch von außen geheizte Leitungen geführt und verläßt die innere Düse mit einer Austrittstemperatur von ca. 180 °C. Das kaliumsalzhaltige Aerosol wird in die Flamme eingebracht.

- Nach der Flammenhydrolyse werden in bekannter Art die Reaktionsgase und die entstandene pyrogene Kieselsäure durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.

- Die entstandene mit Kalium dotierte pyrogene Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit



wasserdampfhaltiger Luft noch anhaftende Salzsäurereste von der Kieselsäure entfernt.

Die BET-Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure beträgt 131 m<sup>2</sup>/g.

- 5 Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die analytischen Daten der erhaltenen Kieselsäure sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 3: Dotierung von Aerosil mit Kalium gemäß  
10 Erfindung

- 4,44 kg/h SiCl<sub>4</sub> werden bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners bekannter Bauart gemäß DE 196 50 500 A1 überführt. In dieses Rohr werden zusätzlich 4,7 Nm<sup>3</sup>/h Wasserstoff sowie 3,7 Nm<sup>3</sup>/h Luft und 1,15 Nm<sup>3</sup>/h  
15 Sauerstoff eingespeist. Dieses Gasgemisch strömt aus der inneren Brennerdüse und brennt in den Brennerraum des wassergekühlten Flammrohres.

- In die Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich 0,5 Nm<sup>3</sup>/h  
20 (Sekundär-)Wasserstoff und 0,3 Nm<sup>3</sup>/h Stickstoff eingespeist.

Aus der Umgebung werden noch ca. 10 Nm<sup>3</sup>/h Luft in das unter leichtem Unterdruck stehende Flammrohr eingesaugt. (Offene Brennerfahrweise).

- 25 Die zweite Gaskomponente, die in das Axialrohr eingegeben wird, besteht aus einem Aerosol, das aus einer 2,22 prozentigen wäßrigen Kaliumchloridlösung erzeugt wird. Als Aerosolgenerator dienen dabei 2 Zweistoffdüsen, die eine Vernebelungsleistung von 210 g/h Aerosol erbringen. Dieses  
30 wäßrige Salz-Aerosol wird mittels 2 Nm<sup>3</sup>/h Tragluft durch von außen geheizte Leitungen geführt und verläßt die innere

Düse mit einer Austrittstemperatur von ca. 180 °C. Das Aerosol wird in die Flamme eingebracht und verändert entsprechend die Eigenschaften der erzeugten pyrogenen Kieselsäure.

- 5 Nach der Flammenhydrolyse werden in bekannter Art die Reaktionsgase und die entstandene pyrogene Kieselsäure durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der  
10 Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.

- Die entstandene mit Kalium dotierte pyrogene Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft noch anhaftende Salzsäurereste von  
15 der Kieselsäure entfernt.

Die BET-Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure beträgt 104 m<sup>2</sup>/g.

- Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die analytischen Daten der erhaltenen Kieselsäure sind in  
20 Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 4: Dotierung von Aerosil mit Kalium gemäß Erfindung

- 25 4,44 kg/h SiCl<sub>4</sub> werden bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners bekannter Bauart gemäß DE 196 50 500 A1 überführt. In dieses Rohr werden zusätzlich 4,7 Nm<sup>3</sup>/h Wasserstoff sowie 3,7 Nm<sup>3</sup>/h Luft und 1,15 Nm<sup>3</sup>/h Sauerstoff eingespeist. Dieses Gasgemisch strömt aus der inneren Brennerdüse und brennt in den Brennerraum eines  
30 wassergekühlten Flammrohres.

In die Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich  $0,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$  (Sekundär-) Wasserstoff und  $0,3 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Stickstoff eingespeist.

5 Aus der Umgebung werden noch ca.  $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Luft in das unter leichtem Unterdruck stehende Flammrohr eingesaugt. (Offene Brennerfahrweise).

10 Die zweite Gaskomponente, die in das Axialrohr eingegeben wird, besteht aus einem Aerosol, das aus einer 4,7 prozentigen wäßrigen Kaliumchloridlösung erzeugt wird. Als Aerosolgenerator dienen dabei 2 Zweistoffdüsen, die eine Vernebelungsleistung von  $225 \text{ g/h}$  Aerosol erbringen. Dieses wäßrige Salz-Aerosol wird mittels  $2 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Tragluft durch von außen geheizte Leitungen geführt und verläßt die innere Düse mit einer Austrittstemperatur von ca.  $180^\circ\text{C}$ . Das  
15 Aerosol wird in die Flamme eingebracht.

Nach der Flammenhydrolyse werden in bekannter Art die Reaktionsgase und die entstandene pyrogene Kieselsäure durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis  
20  $160^\circ\text{C}$  abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.

Die entstandene mit Kalium dotierte pyrogene Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit  
25 wasserdampfhaltiger Luft noch anhaftende Salzsäurereste von der Kieselsäure entfernt.

Die BET-Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure beträgt  $113 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.  
30 Die analytischen Daten der erhaltenen Kieselsäure sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 5: Dotierung von Aerosil mit Kalium gemäß  
Erfindung

4,44 kg/h  $\text{SiCl}_4$  werden bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners bekannter Bauart gemäß DE 196 50  
5 500 A1 überführt. In dieses Rohr werden zusätzlich 4,7  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Wasserstoff sowie 3,7  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Primärluft und 1,15  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Sauerstoff eingespeist. Dieses Gasgemisch strömt aus der inneren Brennerdüse und brennt in den Brennerraum des wassergekühlten Flammrohres.

10 In die Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich 0,5  $\text{Nm}^3/\text{h}$  (Sekundär-) Wasserstoff und 0,3  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Stickstoff eingespeist.

Aus der Umgebung werden noch ca. 10  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft in das unter  
15 leichtem Unterdruck stehende Flammrohr eingesaugt. (Offene Brennerfahrweise).

Die zweite Gaskomponente, die in das Axialrohr eingegeben wird, besteht aus einem Aerosol, das aus einer 9,0 prozentigen wäßrigen Kaliumchloridlösung erzeugt wird. Als Aerosolgenerator dienen dabei 2 Zweistoffdüsen, die eine  
20 Vernebelungsleistung von 210 g/h Aerosol erbringen. Dieses wäßrige Salz-Aerosol wird mittels 2  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Tragluft durch von außen geheizte Leitungen geführt und verläßt die innere Düse mit einer Austrittstemperatur von ca. 180 °C. Das Aerosol wird in die Flamme eingebracht.

25 Nach der Flammenhydrolyse werden in bekannter Art die Reaktionsgase und die entstandene pyrogene Kieselsäure durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der  
30 Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.

Die entstandene mit Kalium dotierte pyrogene Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit

wasserdampfhaltiger Luft noch anhaftende Salzsäurereste von der Kieselsäure entfernt

Die BET-Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure beträgt 121 m<sup>2</sup>/g.

- 5 Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die analytischen Daten der erhaltenen Kieselsäure sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 6: Dotierung von Aerosil mit Kalium gemäß  
10 Erfindung

- 4,44 kg/h SiCl<sub>4</sub> werden bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners bekannter Bauart gemäß DE 196 50 500-A1 überführt. In dieses Rohr werden zusätzlich 4,7 Nm<sup>3</sup>/h Wasserstoff sowie 3,7 Nm<sup>3</sup>/h Luft und 1,15 Nm<sup>3</sup>/h Sauerstoff eingespeist. Dieses Gasgemisch strömt aus der inneren Brennerdüse und brennt in den Brennerraum des wassergekühlten Flammrohres.
- 15

- In die Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich 0,5 Nm<sup>3</sup>/h (Sekundär-)Wasserstoff und 0,3 Nm<sup>3</sup>/h Stickstoff eingespeist.
- 20

Aus der Umgebung werden noch ca. 10 Nm<sup>3</sup>/h Luft in das unter leichtem Unterdruck stehende Flammrohr eingesaugt. (Offene Brennerfahrweise).

- 25 Die zweite Gaskomponente, die in das Axialrohr eingegeben wird, besteht aus einem Aerosol, das aus einer 12,0 prozentigen wäßrigen Kaliumchloridlösung erzeugt wird. Als Aerosolgenerator dienen dabei 2 Zweistoffdüsen, die eine Vernebelungsleistung von 225 g/h Aerosol erbringen. Dieses wäßrige Salz-Aerosol wird mittels 2 Nm<sup>3</sup>/h Tragluft durch von außen geheizte Leitungen geführt und verläßt die innere
- 30

Düse mit einer Austrittstemperatur von ca. 180 °C. Das Aerosol wird in die Flamme eingebracht.

5 Nach der Flammenhydrolyse werden in bekannter Art die Reaktionsgase und die entstandene pyrogene Kieselsäure durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.

10 Die entstandene mit Kalium dotierte pyrogene Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft noch anhaftende Salzsäurereste von der Kieselsäure entfernt

15 Die BET-Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure beträgt 120 m<sup>2</sup>/g.

Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die analytischen Daten der erhaltenen Kieselsäure sind in Tabelle 2 angegeben.

20 Beispiel 7: Dotierung mit Kalium gemäß Erfindung

4,44 kg/h SiCl<sub>4</sub> werden bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners bekannter Bauart gemäß DE 196 50 500 A1 überführt. In dieses Rohr werden zusätzlich 4,7 Nm<sup>3</sup>/h Wasserstoff sowie 3,7 Nm<sup>3</sup>/h Luft und 1,15 Nm<sup>3</sup>/h Sauerstoff eingespeist. Dieses Gasgemisch strömt aus der inneren Brennerdüse und brennt in den Brennerraum des wassergekühlten Flammrohres.

30 In die Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich 0,5 Nm<sup>3</sup>/h (Sekundär-) Wasserstoff und 0,3 Nm<sup>3</sup>/h Stickstoff eingespeist.



Aus der Umgebung werden noch ca. 10 Nm<sup>3</sup>/h Luft in das unter leichtem Unterdruck stehende Flammrohr eingesaugt. (Offene Brennerfahrweise).

Die zweite Gaskomponente, die in das Axialrohr eingegeben wird, besteht aus einem Aerosol, das aus einer 20 prozentigen wäßrigen Kaliumchloridlösung erzeugt wird. Als Aerosolgenerator dienen dabei 2 Zweistoffdüsen, die eine Vernebelungsleistung von 210 g/h Aerosol erbringen. Dieses wäßrige Salz-Aerosol wird mittels von 2 Nm<sup>3</sup>/h Tragluft durch von außen geheizte Leitungen geführt und verläßt die innere Düse mit einer Austrittstemperatur von ca. 180 °C. Das Aerosol wird in die Flamme eingebracht.

Nach der Flammenhydrolyse werden in bekannter Art die Reaktionsgase und die entstandene pyrogene Kieselsäure durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.

Die entstandene mit Kaliumoxid dotierte pyrogene Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft noch anhaftende Salzsäurereste von der Kieselsäure entfernt.

Die BET-Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure beträgt 117 m<sup>2</sup>/g.

Die Breite der Teilchengrößenverteilung wird wie folgt ermittelt:

$$d_n = 20,99 \text{ nm}$$

$$d_a = 24,27 \text{ nm}$$

Der Quotient  $q_1 = \frac{d_n}{d_a} = 0,86$ .



Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.  
Die analytischen Daten der so erhaltenen Kieselsäure sind  
in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1

Experimentelle Bedingungen bei der Herstellung dotierter pyrogener Kieselsäure

Nr.	SiCl <sub>4</sub> kg/h	Primär- luft Nm <sup>3</sup> /h	O <sub>2</sub> zus. Nm <sup>3</sup> /h	H <sub>2</sub> Kern Nm <sup>3</sup> /h	H <sub>2</sub> Mantel Nm <sup>3</sup> /h	N <sub>2</sub> Mantel Nm <sup>3</sup> /h	Gas- Temp. C	KCl- Salz- Lösung Gew.-%	Aerosol menge g/h	Luft Aeros. Nm <sup>3</sup> /h	BET m <sup>2</sup> /g
Beispiel 1 ohne Salzzugabe											
1	4,44	3,8	0,25	2,9	0,3	0,3	130	Nur H <sub>2</sub> O	250	2	124
Beispiele 2 bis 7 mit Salzzugabe											
2	4,44	3,7	1,15	4,7	0,5	0,3	130	12,55	255	2	131
3	4,44	3,7	1,15	4,7	0,5	0,3	130	2,22	210	2	104
4	4,44	3,7	1,15	4,7	0,5	0,3	130	4,7	225	2	113
5	4,44	3,7	1,15	4,7	0,5	0,3	130	9,0	210	2	121
6	4,44	3,7	1,15	4,7	0,5	0,3	130	12,0	225	2	120
7	4,44	3,7	1,15	4,7	0,5	0,3	130	20,0	210	2	117

5 Erläuterung: Primärluft = Luftmenge im Zentralrohr; H<sub>2</sub>-Kern = Wasserstoff im Zentralrohr;  
Gas-Temp. = Gastemperatur an der Düse des Zentralrohres; Aerosolmenge = Massenstrom der in  
Aerosolform überführten Salzlösung; Luft-Aerosol = Traggasmenge (Luft) des Aerosols;

Tabelle 2

Analytische Daten der nach Beispiel 1 bis 7 erhaltenen dotierten Kieselsäuren

Nr.	BET m <sup>2</sup> /g	pH 4% wäßrige Dispersion	Kaliumge- halt in Gew.-% als K <sub>2</sub> O	DBP in g/100g bei 16 g Einwaage	Schütt- dichte G/l	Stampf- dichte g/l
Vergleichsbeispiel ohne Salz						
1	124	4,68	0	185	28	39
Beispiele mit Kaliumsalzzugabe						
2	131	7,64	0,44	kein Endpunkt	28	36
3	104	7,22	0,12	kein Endpunkt	31	43
4	113	7,67	0,24	kein Endpunkt	32	45
5	121	7,7	0,49	kein Endpunkt	32	43
6	120	7,96	0,69	kein Endpunkt	30	44
7	117	7,86	1,18	kein Endpunkt	28	38

- 5 Erläuterung: pH 4% Sus. = pH-Wert der vierprozentigen wäßrigen Suspension; DBP = Dibutylphthalatabsorption  
Der Gegenstand der Erfindung wird an Hand der Zeichnungen und Abbildungen näher erläutert:

10 Figur 1 zeigt eine EM-Aufnahme der pyrogenen Kieselsäure des Vergleichsbeispiels 1 (ohne Dotierung).

Figur 2 zeigt eine EM-Aufnahme der mit Kalium dotierten pyrogenen Kieselsäure gemäß Beispiel 2.

Erkennbar ist, daß bei der Dotierung mit Kaliumsalzen die Aggregat- beziehungsweise Agglomeratstruktur verändert

wird, wobei bei der Dotierung sphärische Primärpartikel entstehen, die wenig miteinander verwachsen sind.

Die Unterschiede in der „Struktur“, das heißt dem Verwachsungsgrad der Teilchen, äußern sich in deutlich  
5 unterschiedlichen DBP-Absorptionen (Dibutylphthalatabsorption), beziehungsweise dem unterschiedlichen Verlauf der DBP-Absorptionskurven.

Figur 3 zeigt die DBP-Kurve der Pulver des Vergleichsbeispiels 1 (Einwaage 16 g): Die Kraftaufnahme  
10 beziehungsweise das gemessene Drehmoment (in Nm) der rotierenden Schaufeln des DBP-Meßgerätes (Rheocord 90 der Fa. Haake/Karlsruhe) zeigt ein scharf ausgeprägtes Maximum mit einem anschließenden Abfall bei einer bestimmten Zugabe von DBP. Diese Kurvenform ist charakteristisch für bekannte  
15 pyrogene Oxide, die nicht dotiert sind.

Figur 4 zeigt die DBP-Kurve des Pulvers des erfindungsgemäßen mit Kalium dotierten pyrogenen Oxids (16 g Einwaage) gemäß Beispiel 2.

Ein scharfer Anstieg des Drehmoments mit anschließendem  
20 starken Abfall ist nicht zu erkennen. Aus diesem Grunde kann das DBP-Meßgerät auch keinen Endpunkt detektieren.

Figur 5 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme des Pulvers gemäß Beispiel 3 mit der Vergrößerung 1:50000.

Figur 6 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme des  
25 Pulvers gemäß Beispiel 3 mit der Vergrößerung 1:100000.

Figur 7 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme des Pulvers gemäß Beispiel 3 mit der Vergrößerung 1:200000.

Die Teilchenausählung mittels EM-Aufnahme zeigt deutlich die schmalere Teilchenverteilungskurve des  
30 erfindungsgemäßen mittels Aerosol mit Kalium dotierten Siliziumdioxides.

Die Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Teilchenausählung der Pulver des Beispiels 1 (Vergleichsbeispiel), mittels der EM-Aufnahme. Diese Werte sind in den Figuren 8, 9 und 10 graphisch dargestellt.

5

### Tabelle 3

	Gesamtzahl der gemessenen Teilchen N:	5074
	Teilchendurchmesser, arithmetisches Mittel DN:	16,678 nm
	Teilchendurchmesser, über die Oberfläche gemittelt DA:	31,825 nm
10	Teilchendurchmesser, über das Volumen gemittelt DV:	42,178 nm
	Teilchendurchmesser, Standardabweichung S:	10,011 nm
	Teilchendurchmesser, Variationskoeffizient V:	60,027
	spezifische Oberfläche OEM:	85,696 qm/g
	Medianwert Anzahlverteilung D50(A):	12,347 nm
15	Medianwert Gewichtsverteilung D50(g):	40,086 nm
	90 %-Spanne Anzahlverteilung:	3,166 nm - 36,619 nm
	90 %-Spanne Gewichtsverteilung:	12,153 nm - 72,335 nm
	Gesamtspanne:	7,400 nm - 94,200 nm

Durch- messer D	Anzahl N	Anzahl % N %	Summe Anzahl %	Gewichts % ND3 %	Summe Gewichts %
7,400	593	11,687	11,687	0,393	0,393
10,200	1142	22,507	34,194	1,984	2,377
13,000	1046	20,615	54,809	3,761	6,138
15,800	693	13,658	68,467	4,474	10,612
18,600	498	9,815	78,281	5,245	15,857
21,400	281	5,538	83,819	4,507	20,364
24,200	193	3,804	87,623	4,477	24,841
27,000	124	2,444	90,067	3,995	28,836
29,800	86	1,695	91,762	3,725	32,561
32,600	74	1,458	93,220	4,196	36,757
35,400	62	1,222	94,442	4,502	41,259
38,200	65	1,281	95,723	5,930	47,189
41,000	37	0,729	96,453	4,174	51,363
43,800	35	0,690	97,142	4,814	56,176
46,600	30	0,591	97,734	4,969	61,145
49,400	30	0,591	98,325	5,919	67,065
52,200	16	0,315	98,640	3,725	70,789
55,000	14	0,276	98,916	3,812	74,602
57,800	15	0,296	99,212	4,741	79,343
60,600	10	0,197	99,409	3,642	82,985
63,400	7	0,138	99,547	2,920	85,905
66,200	8	0,158	99,704	3,799	89,703
69,000	8	0,158	99,862	4,301	94,005
71,800	1	0,020	99,882	0,606	94,611
74,600	3	0,059	99,941	2,039	96,649
80,200	1	0,020	99,961	0,844	97,494
88,600	1	0,020	99,980	1,138	98,632
94,200	1	0,020	100,000	1,368	100,000

Die Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der Teilchenauszählung der Pulver des Beispiels 7 mittels der EM-Aufnahme. Diese Werte sind in den Figuren 11 bis 13 graphisch dargestellt.

Tabelle 4

5	Gesamtzahl der gemessenen Teilchen N:	4259
	Teilchendurchmesser, arithmetisches Mittel DN:	20,993 nm
	Teilchendurchmesser, über die Oberfläche gemittelt DA:	24,270 nm
	Teilchendurchmesser, über das Volumen gemittelt DV:	26,562 nm
	Teilchendurchmesser, Standardabweichung S:	5,537 nm
10	Teilchendurchmesser, Variationskoeffizient V:	26,374
	spezifische Oberfläche OEM:	112,370 qm/g
	Medianwert Anzahlverteilung D50(A):	18,740 nm
	Medianwert Gewichtsverteilung D50(g):	23,047 nm
	90 %-Spanne Anzahlverteilung:	12,615 nm - 29,237 nm
15	90 %-Spanne Gewichtsverteilung:	14,686 nm - 44,743 nm
	Gesamtspanne:	7,400 nm - 55,000 nm



Durch- messer D	Anzahl N	Anzahl % N %	Summe Anzahl %	Gewichts % ND3 %	Summe Gewichts %
7,400	1	0,023	0,023	0,001	0,001
10,200	11	0,258	0,282	0,024	0,025
13,000	233	5,471	5,753	1,051	1,075
15,800	805	18,901	24,654	6,517	7,592
18,600	1034	24,278	48,932	13,656	21,248
21,400	913	21,437	70,369	18,364	39,613
24,200	607	14,252	84,621	17,656	57,269
27,000	311	7,302	91,923	12,564	69,833
29,800	164	3,851	95,774	8,908	78,740
32,600	63	1,479	97,253	4,480	83,220
35,400	35	0,822	98,075	3,187	86,407
38,200	28	0,657	98,732	3,203	89,610
41,000	18	0,423	99,155	2,546	92,156
43,800	10	0,235	99,390	1,725	93,881
46,600	16	0,376	99,765	3,323	97,204
49,400	5	0,117	99,883	1,237	98,441
52,200	3	0,070	99,953	0,876	99,317
55,000	2	0,047	100,000	0,683	100,000

## Patentansprüche:

1. Mittels Aerosol mit Kalium dotierte pyrogen hergestellte Oxide von Metallen oder Metalloiden, dadurch gekennzeichnet, daß die Basiskomponente ein pyrogen nach der Art der Flammenoxidation oder bevorzugt der Flammenhydrolyse hergestelltes Oxid ist, das mit Kalium von 0,000001 bis 20 Gew.-% dotiert wurde, wobei die Dotierungsmenge vorzugsweise im Bereich von 1 bis 20.000 ppm liegt und die Dotierungskomponente ein Salz des Kaliums ist, wobei die BET-Oberfläche des dotierten Oxids zwischen 1 und 1000 m<sup>2</sup>/g liegt und die Breite der Teilchengrößenverteilung mindestens 0,7 beträgt.
2. Mittels Aerosol mit Kalium dotierte pyrogen hergestellte Oxide von Metallen oder Metalloiden gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Basiskomponente ein pyrogen nach der Art der Flammenoxidation oder bevorzugt der Flammenhydrolyse hergestelltes Oxid ist, das mit Kalium von 0,000001 bis 20 Gew.-% dotiert wurde, wobei die Dotierungsmenge vorzugsweise im Bereich von 1 bis 20.000 ppm liegt und der pH-Wert des dotierten pyrogenen Oxids gemessen in einer 4-prozentigen wäßrigen Dispersion mehr als 5 beträgt, und die BET-Oberfläche des dotierten Oxids zwischen 1 und 1000 m<sup>2</sup>/g liegt.
3. Mittels Aerosol mit Kalium dotierte pyrogen hergestellte Oxide von Metallen oder Metalloiden gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Basiskomponente ein pyrogen nach der Art der Flammenoxidation oder bevorzugt der Flammenhydrolyse hergestelltes Oxid ist, das mit Kalium von 0,000001 bis 20 Gew.-% dotiert wurde, wobei die Dotierungsmenge vorzugsweise im Bereich von 1 bis 20.000 ppm liegt und Dibutylphthalatabsorption keinen Endpunkt erkennen läßt, und die BET-Oberfläche des dotierten Oxids zwischen 1 und 1000 m<sup>2</sup>/g liegt.

4. Verfahren zur Herstellung von mittels Aerosol mit Kalium dotierten pyrogenen Oxiden gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in eine Flamme, wie sie zur Herstellung von pyrogenen Oxiden nach der Art der  
5 Flammenoxidation oder bevorzugt der der Flammenhydrolyse benutzt wird, ein Aerosol eingespeist wird, dieses Aerosol vor der Reaktion mit dem Gasgemisch der Flammenoxidation beziehungsweise Flammenhydrolyse homogen gemischt wird, dann das Aerosol-Gasgemisch in  
10 einer Flamme abreagieren läßt und die entstandenen pyrogenen mit Kalium dotierten Oxide in bekannter Weise vom Gasstrom abtrennt, wobei als Ausgangsprodukt des Aerosols eine Kaliumsalzlösung dient, die das Kaliumsalz enthält, wobei das Aerosol durch Vernebelung durch einen  
15 Aerosolgenerator vorzugsweise nach der Zweistoffdüsenmethode hergestellt wird.
5. Verwendung der mittels Aerosol mit Kalium dotierten pyrogenen Oxide gemäß Anspruch 1 als Füllstoff, als Trägermaterial, als katalytisch aktive Substanz, als  
20 Ausgangsmaterial zur Herstellung von Dispersionen, als Poliermaterial (CMP-Anwendungen), als keramischen Grundstoff, in der Elektronikindustrie, in der Kosmetikindustrie, als Additiv in der Silikon- und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie von  
25 flüssigen Systemen, zur Hitzeschutzstabilisierung, in der Lackindustrie.

## Zusammenfassung

**Mit Kalium dotierte pyrogene Oxide**

5 Mittels Aerosol mit Kalium dotierte pyrogen hergestellte  
Oxide von Metallen oder Metalloiden, wobei die  
Basiskomponente ein pyrogen hergestelltes Oxid ist, das mit  
Kalium von 0,000001 bis 20 Gew.-% dotiert ist, wobei die  
Dotierungsmenge vorzugsweise im Bereich von 1 bis 20.000  
ppm liegt und die Dotierungskomponente ein Salz des Kaliums  
10 ist, wobei die BET-Oberfläche des dotierten Oxids zwischen  
1 und 1000 m<sup>2</sup>/g liegt, die Breite der  
Teilchengrößenverteilung mindestens 0,7 beträgt. Die  
dotierten Oxide können als Poliermaterial (CMP-Anwendung)  
eingesetzt werden.





500 nm

Figure 1

**Figure 1:** Elektronenmikroskopische Aufnahme des Pulvers des Bispiels 1.  
Vergrößerung 1: 200.000

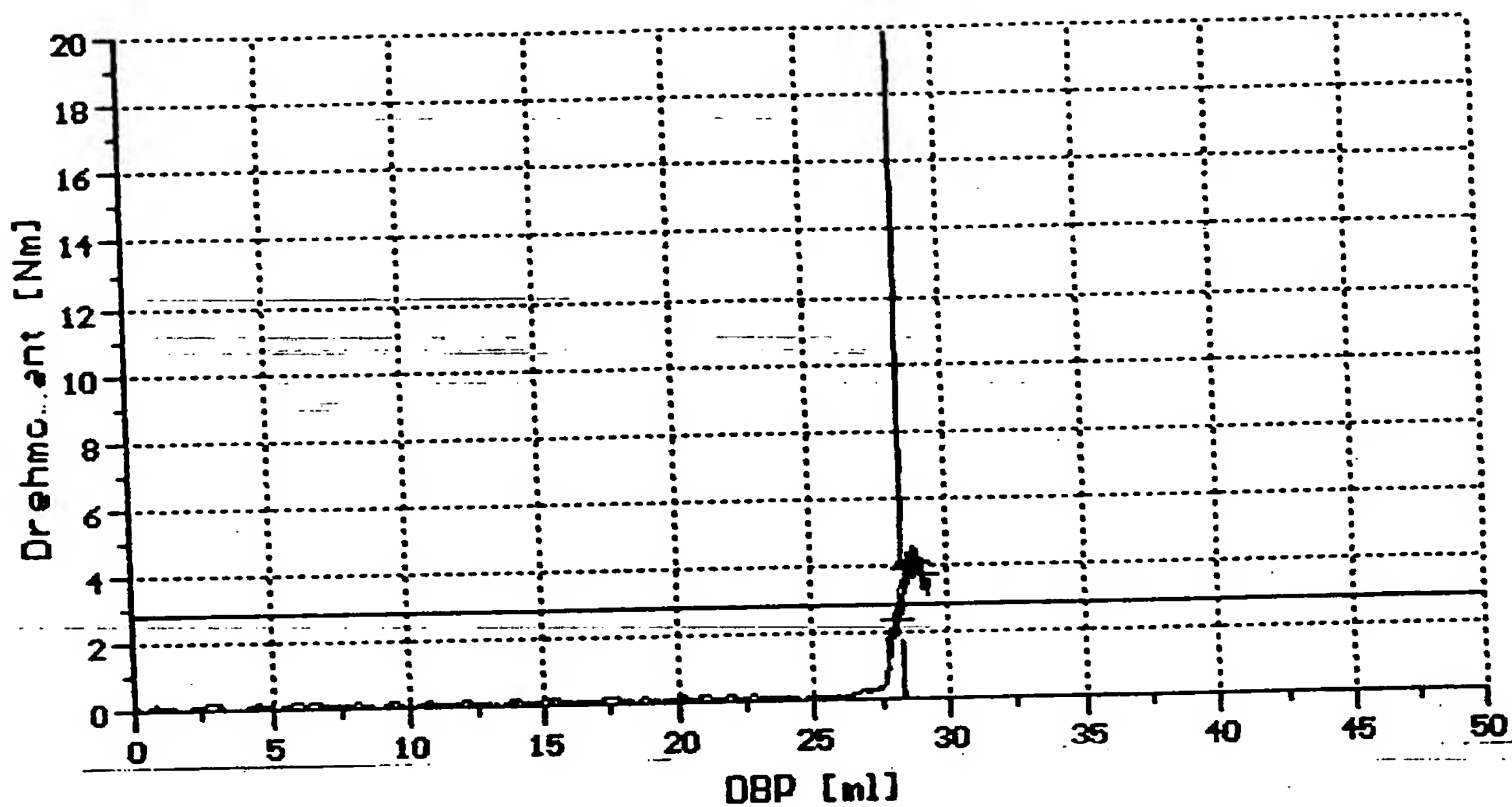




500 nm

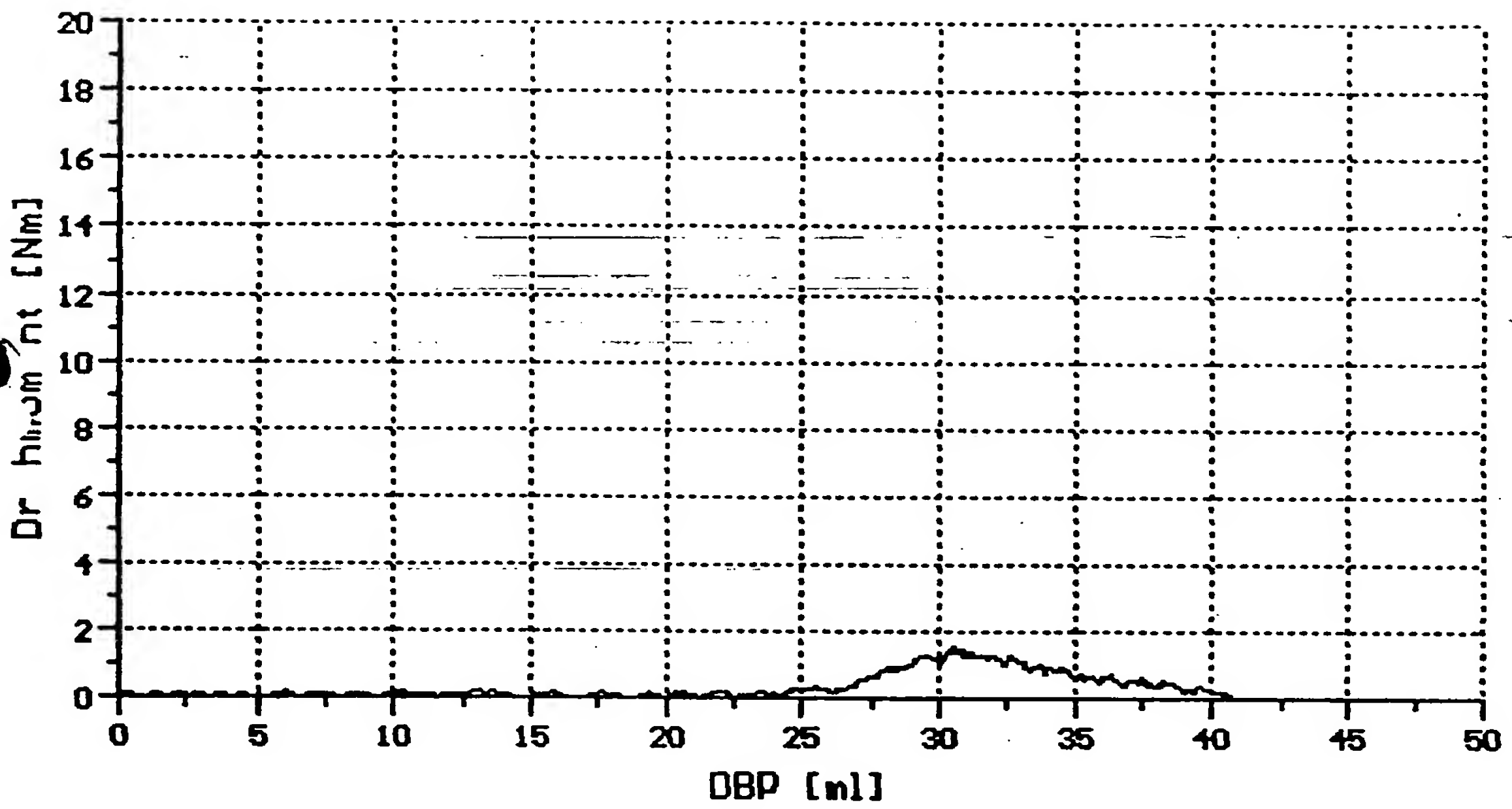
Figure 2

—Bild 2: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Pulvers des Bsp. 2.  
Vergrößerung 1: 200.000

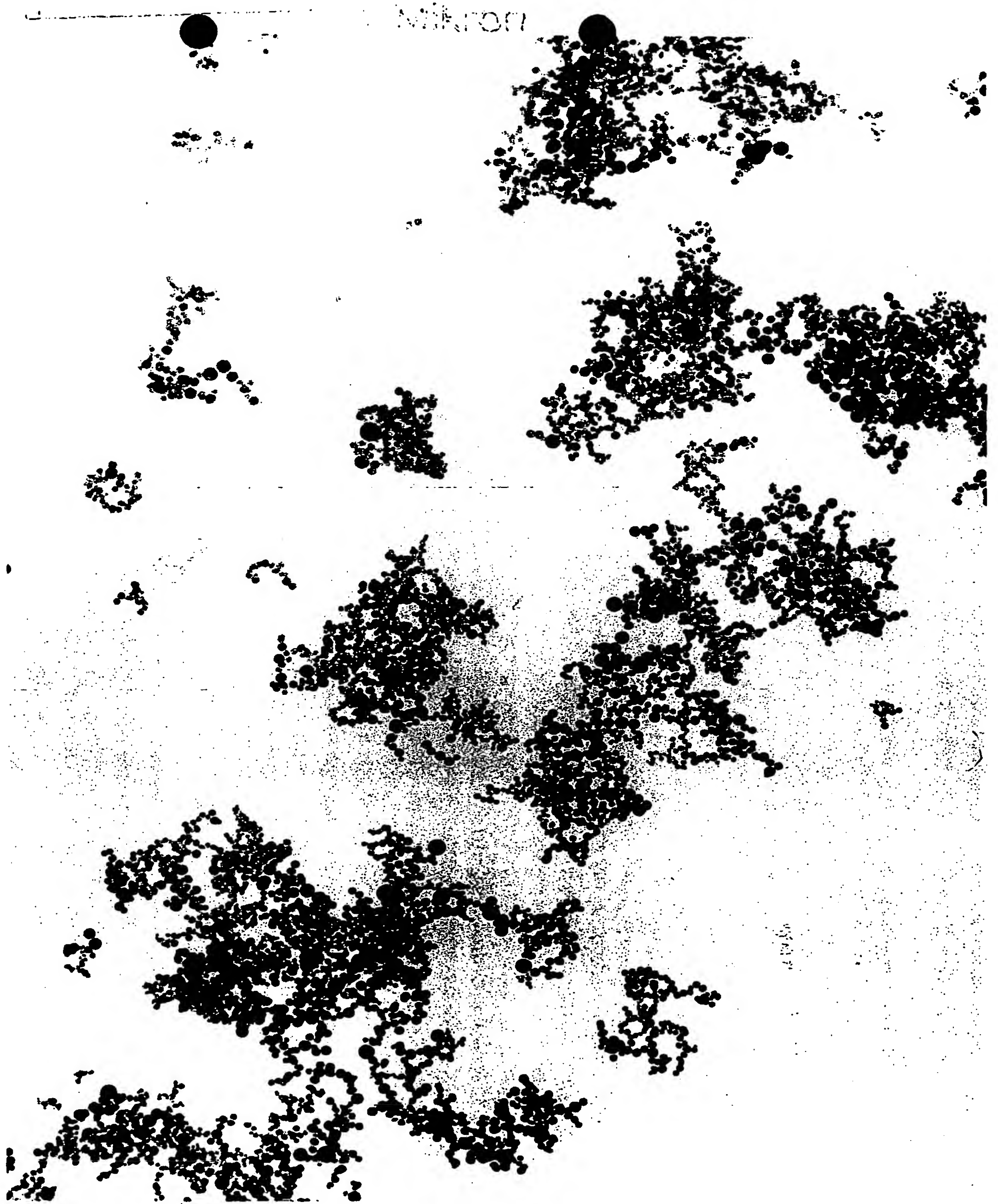


3  
Figur 1: DBP-Absorptionskurve des Pulvers des Beispiels 1:  
Einwaage 16 g; DBP Absorption 185 g/ 100 g





4  
Figur 2: DBP-Absorptionskurve des Pulvers des Beispiels 2:  
K in Endpunkt erkennbar



Figur 5

Bild 3: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Pulvers des Beispiels 3  
Vergrößerung 1: 50.000



0,6 Mikron

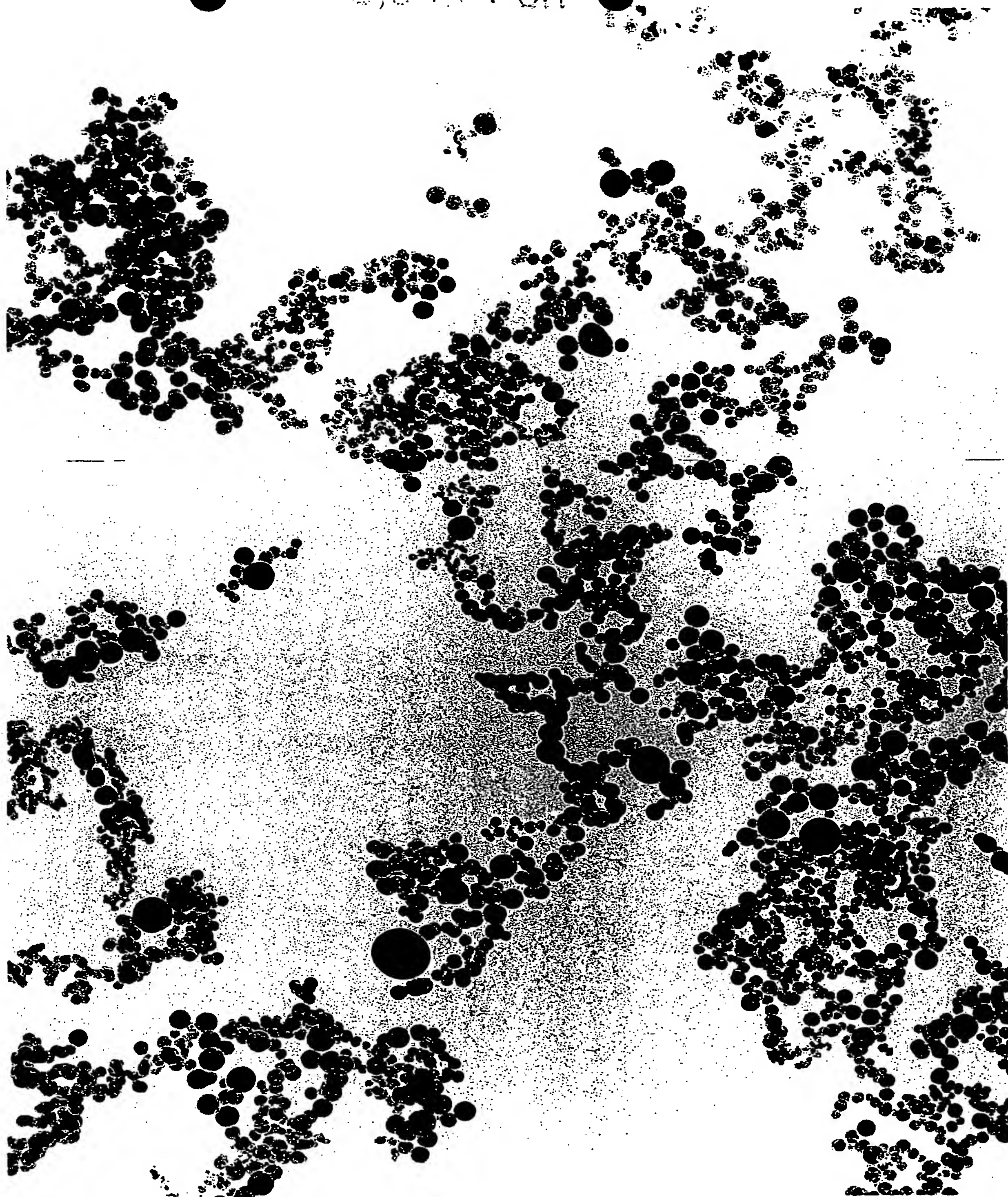
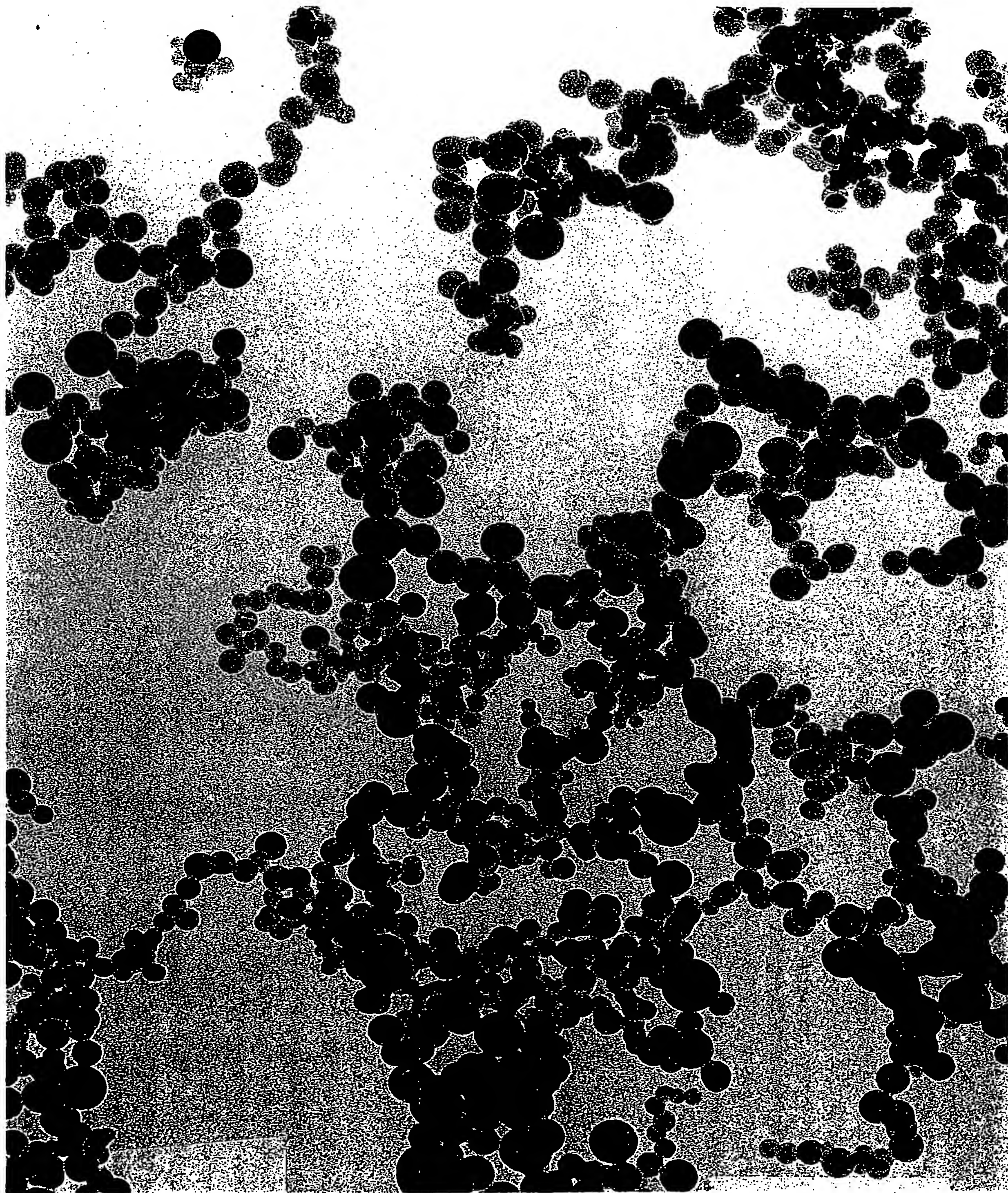


Figure 6

Bild 4: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Pulvers des Beispiels 3  
Vergrößerung 1: 100.000





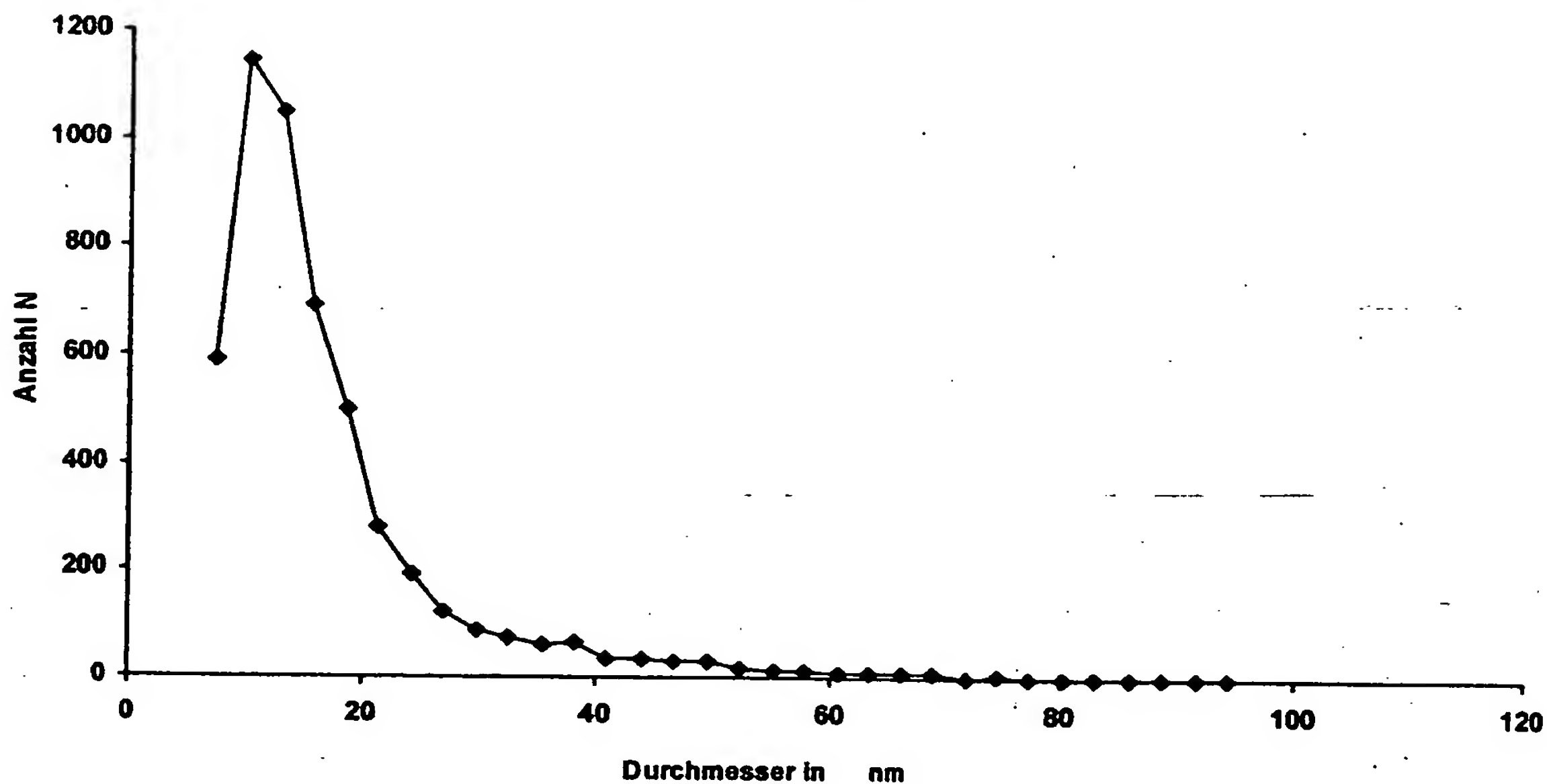
500 nm

Fig. 7

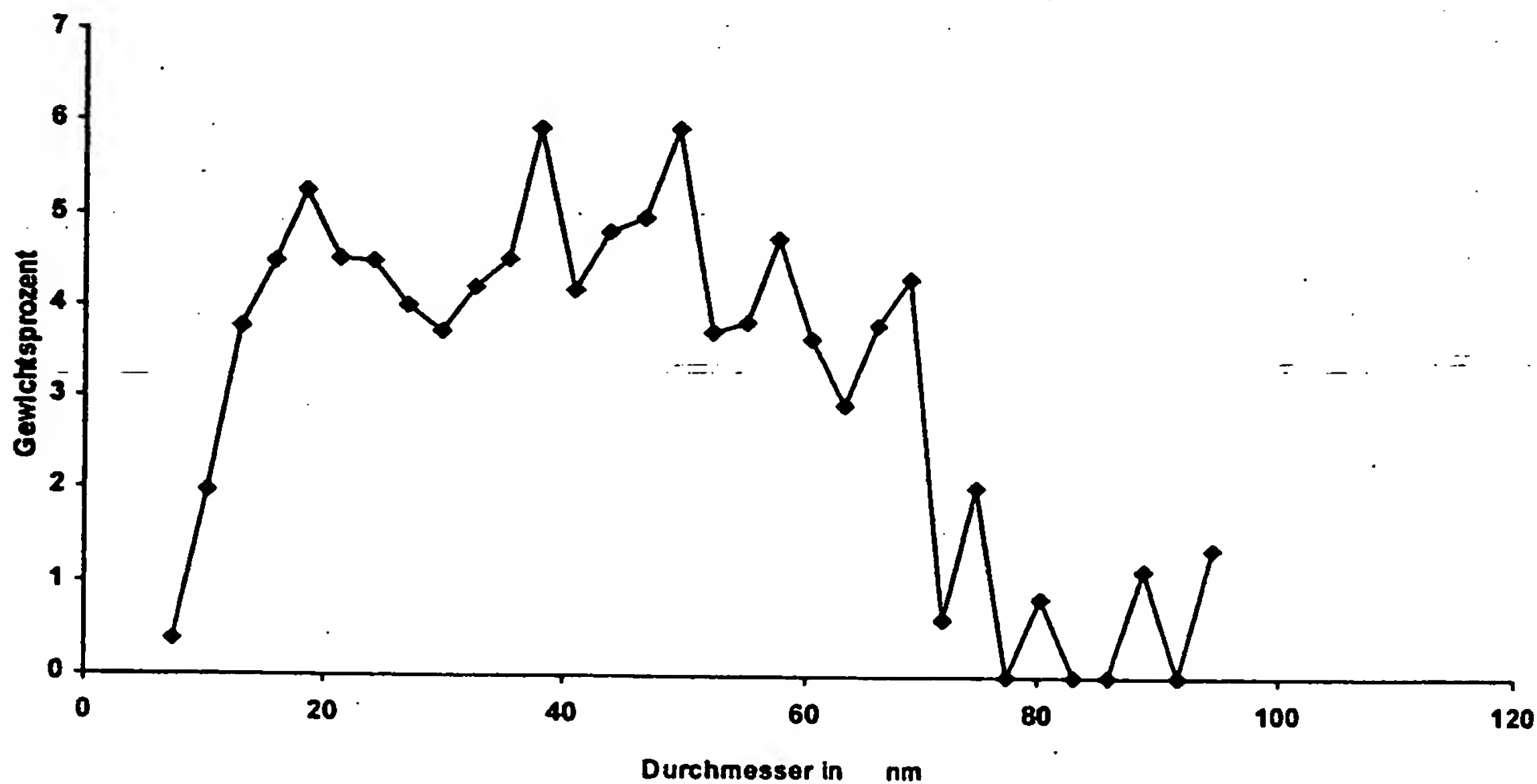
Bild 5: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Pulvers des Bispil 3  
Vergrößerung 1: 200.000

Ergebnisse der Teilchenauszahlung der Pulver d s Beispiels 1 (Vergleichsbeispiel) :

## Anzahlverteilung differentiell



## Gewichtsverteilung differentiell



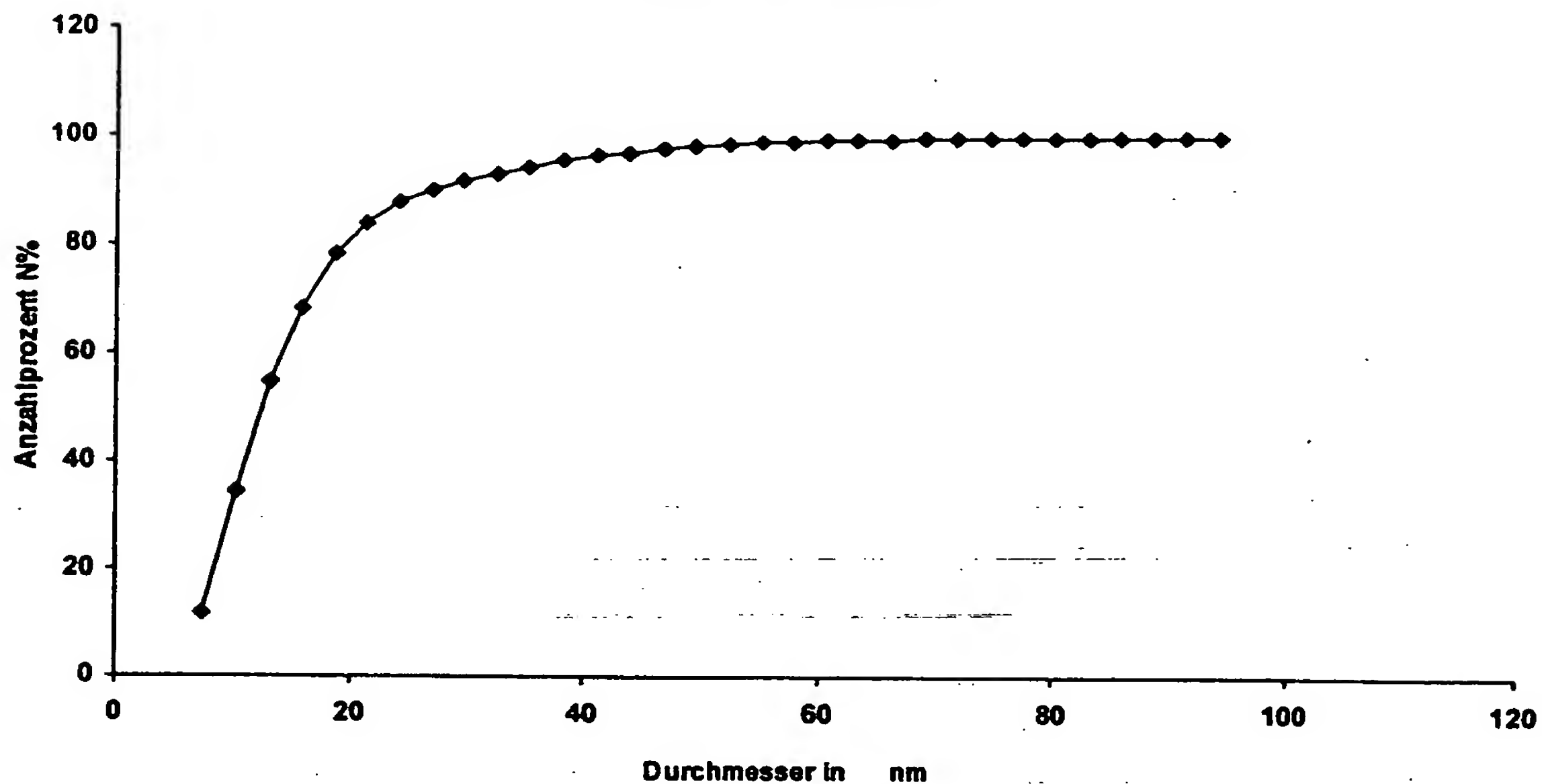
Figur 8

AT

Ergebnisse der Teilchenauszählung der Pulver des Beispi ls 1 (Vergleichsbeispiel) :

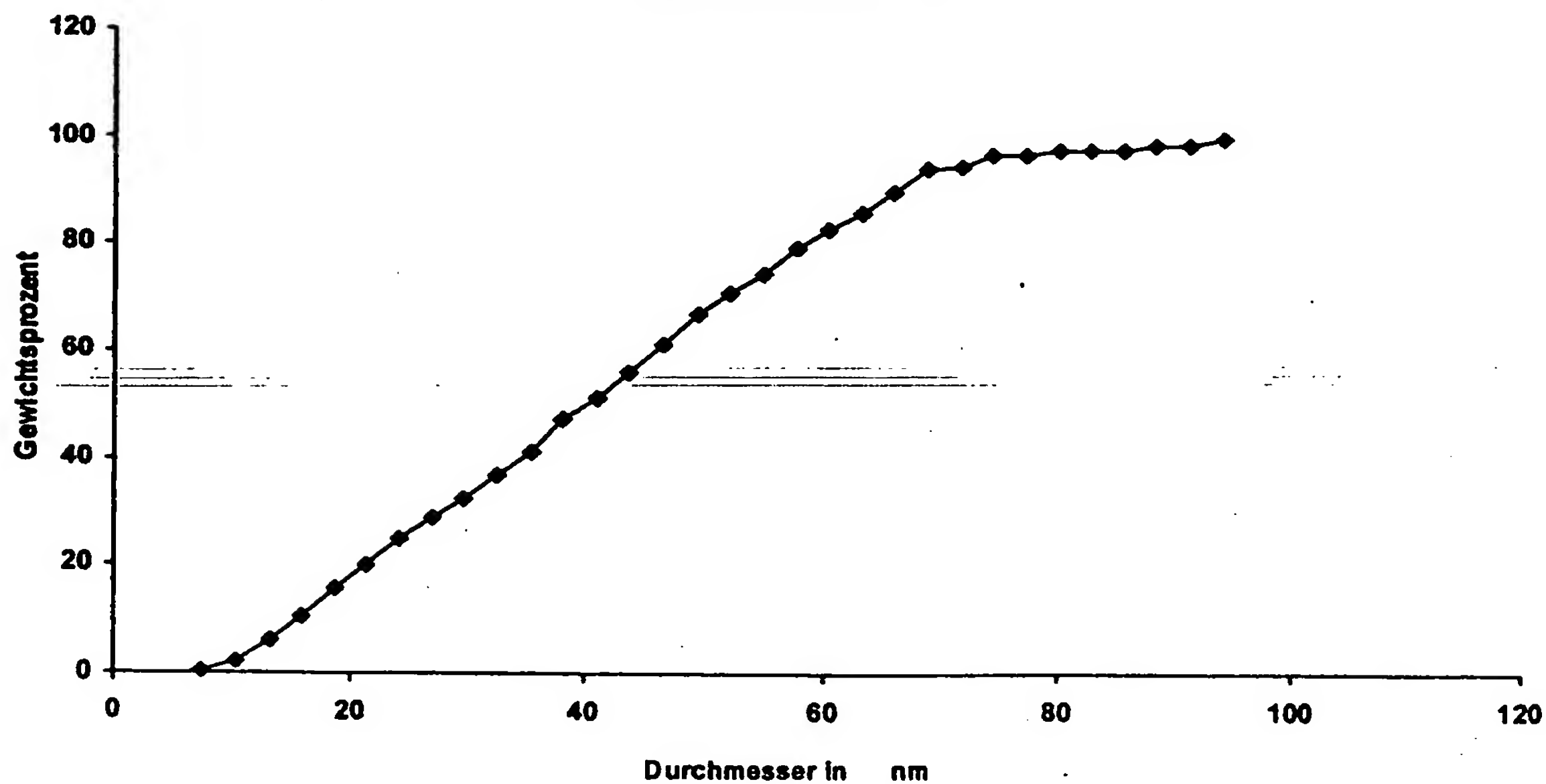
## Anzahlverteilung

### Summenkurve



## Gewichtsverteilung

### Summenkurve



Figur 9

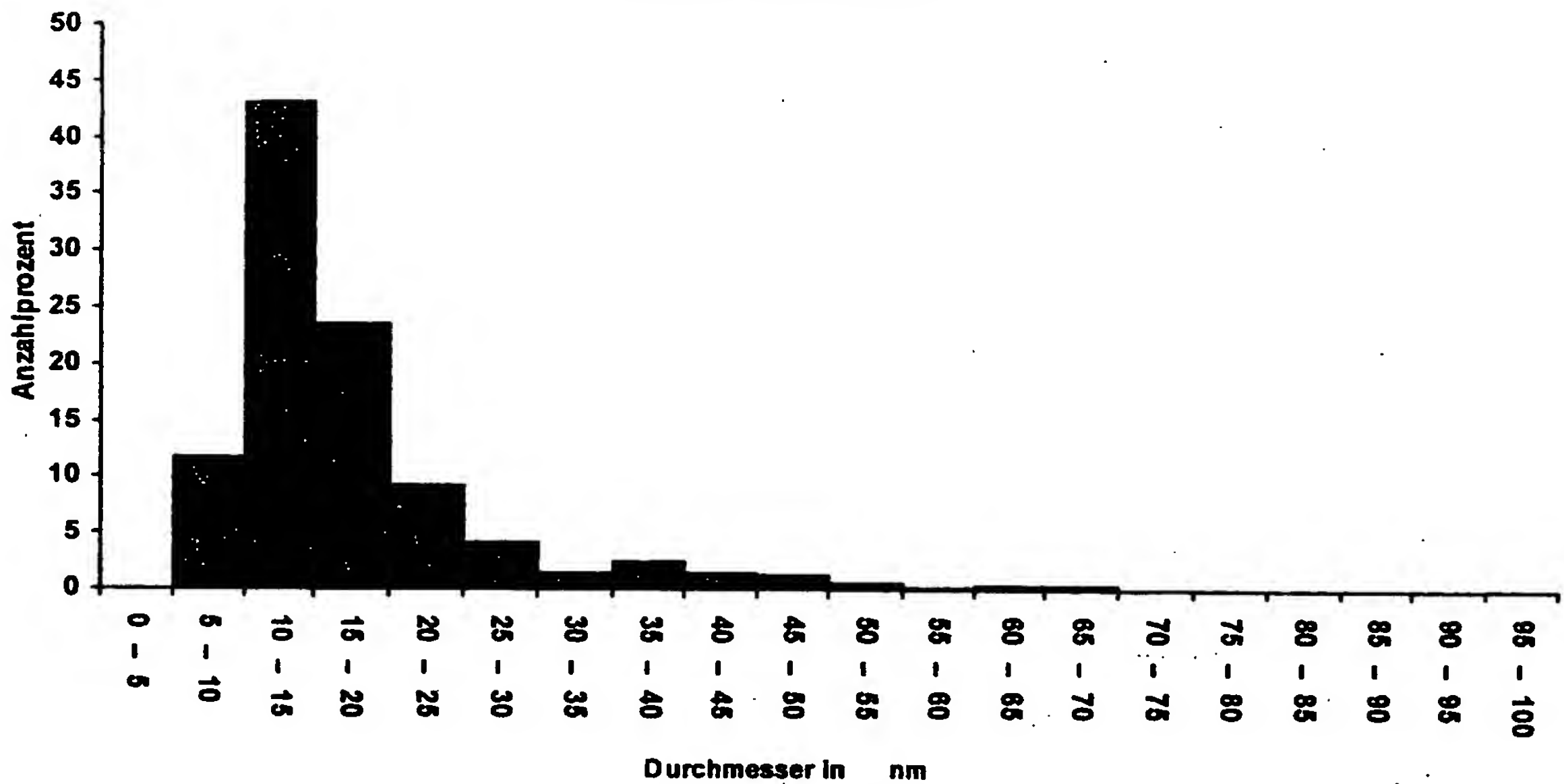
12



Ergebnisse der Teilchenauszählung der Pulver des Beispiels 1 (Vergleichsbeispiel) :

## Anzahlverteilung

### Klassenhäufigkeit



## Gewichtsverteilung

### Klassenhäufigkeit

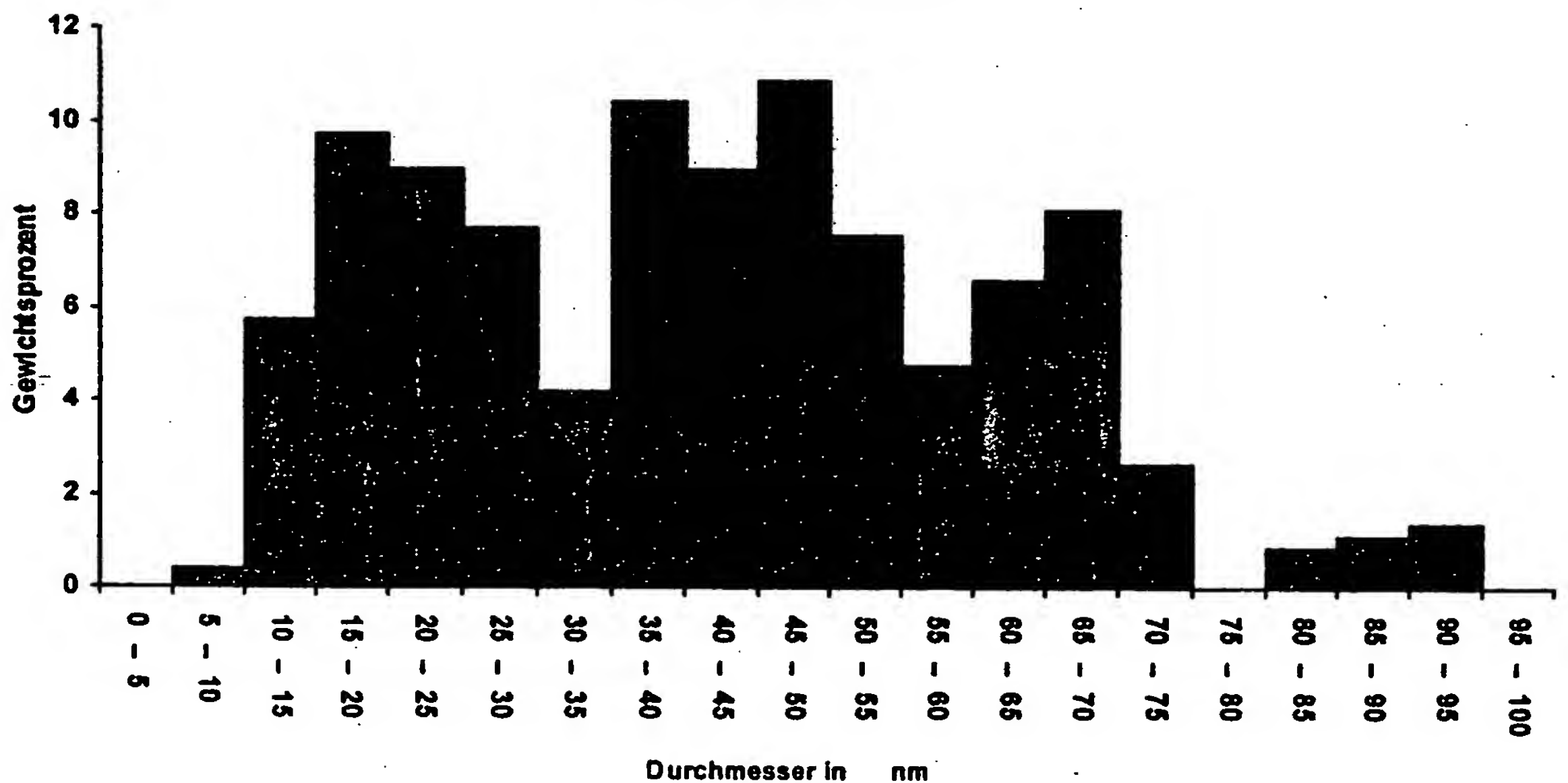
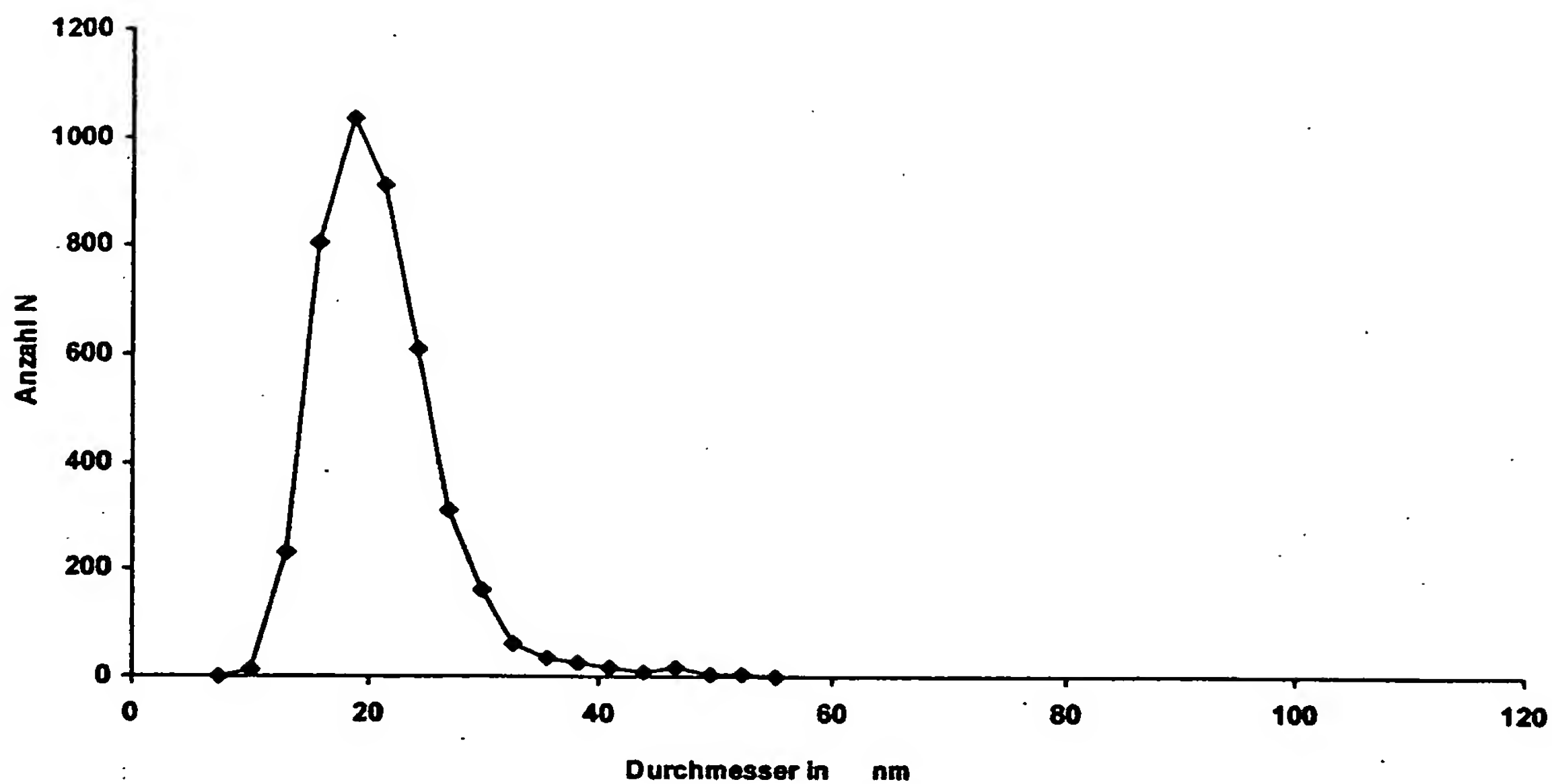


Figure 10  
A3



Ergebnisse der Teilchenauszählung der Pulver des Beispiels 7:

## Anzahlverteilung differentiell



## Gewichtsverteilung differentiell

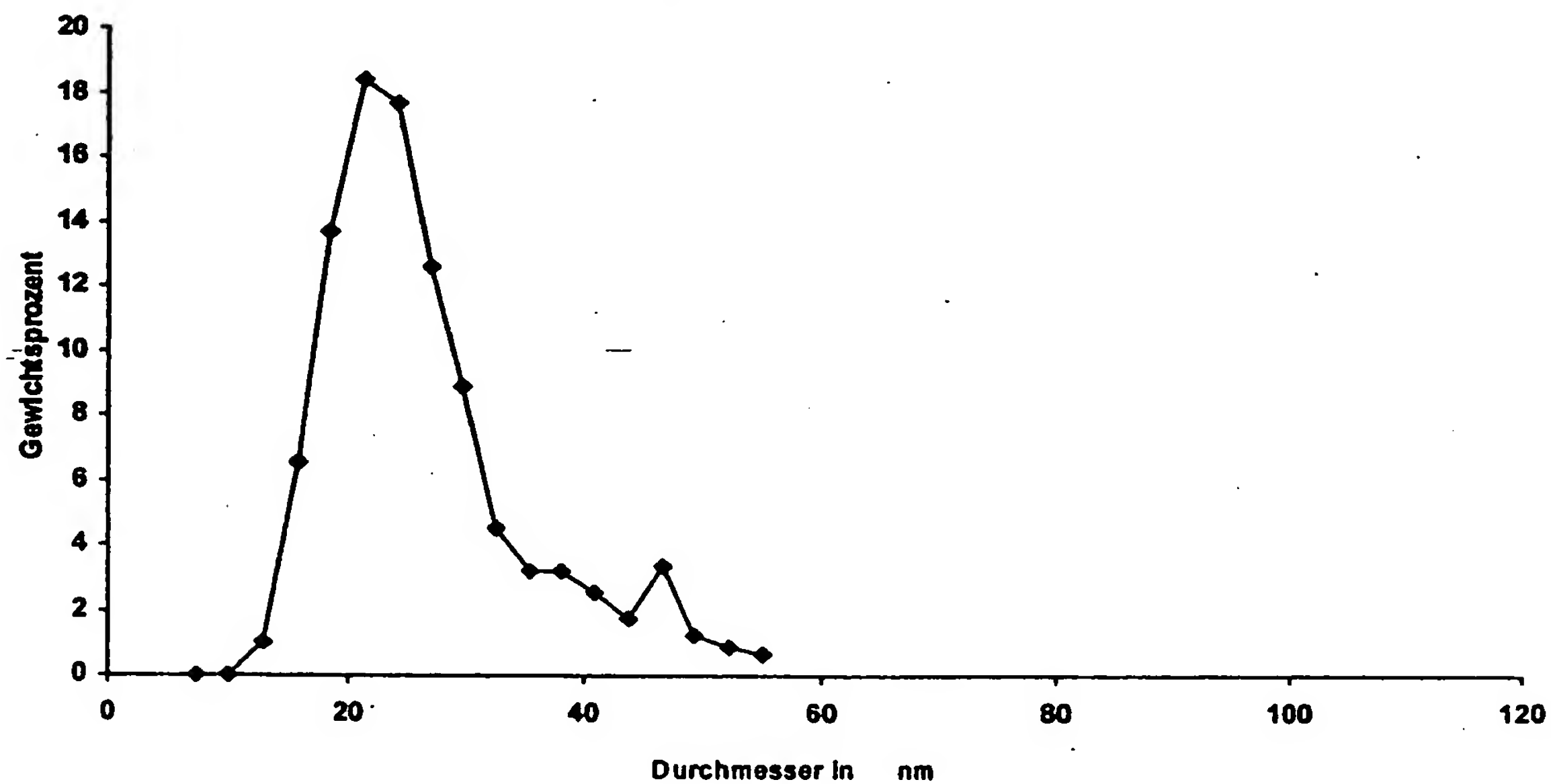
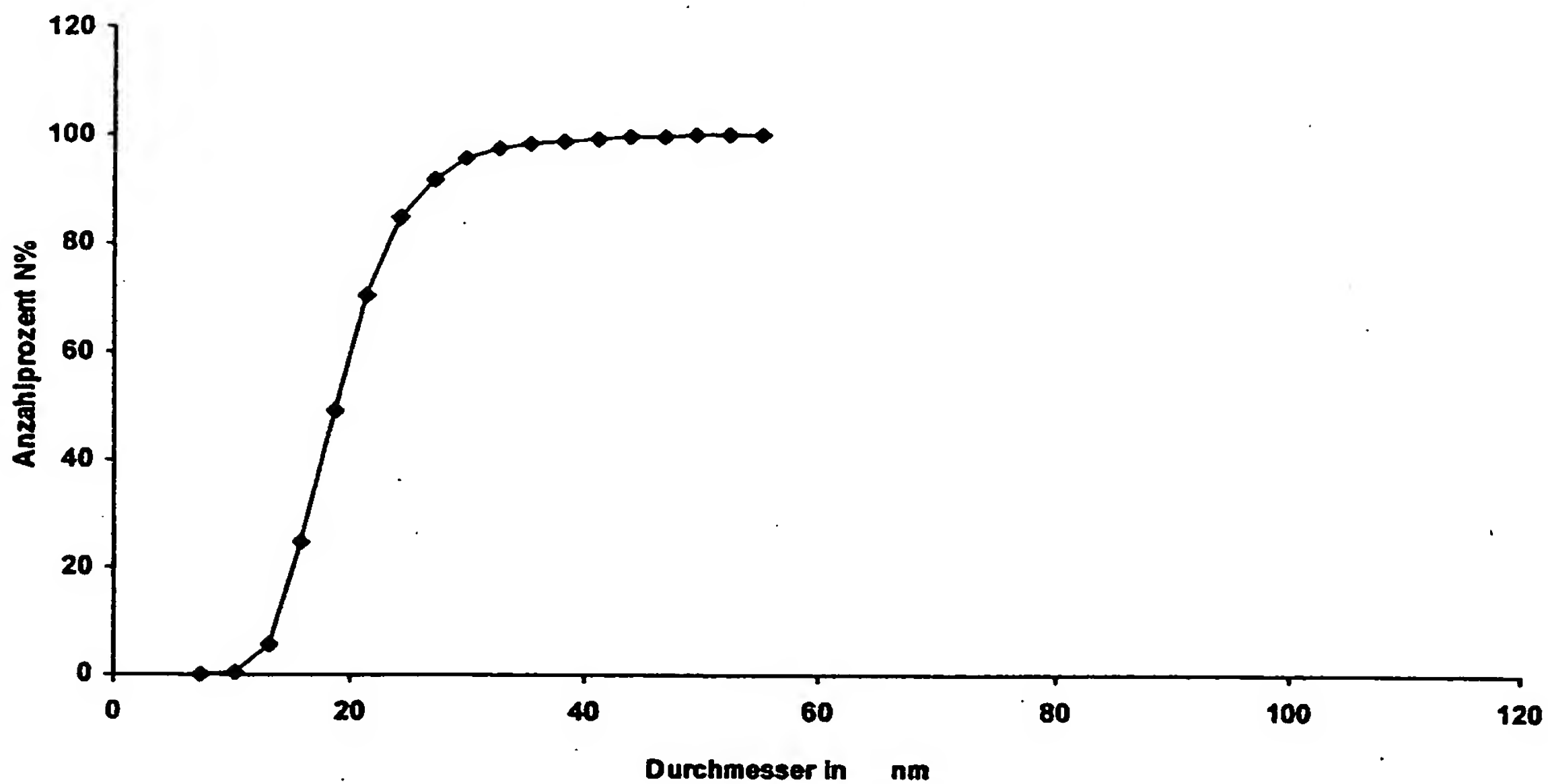


Figure 12

Ergebnisse d r Teilchenauszählung d r Pulver des Beispiels 7:

## Anzahlverteilung Summenkurve



## Gewichtsverteilung Summenkurve

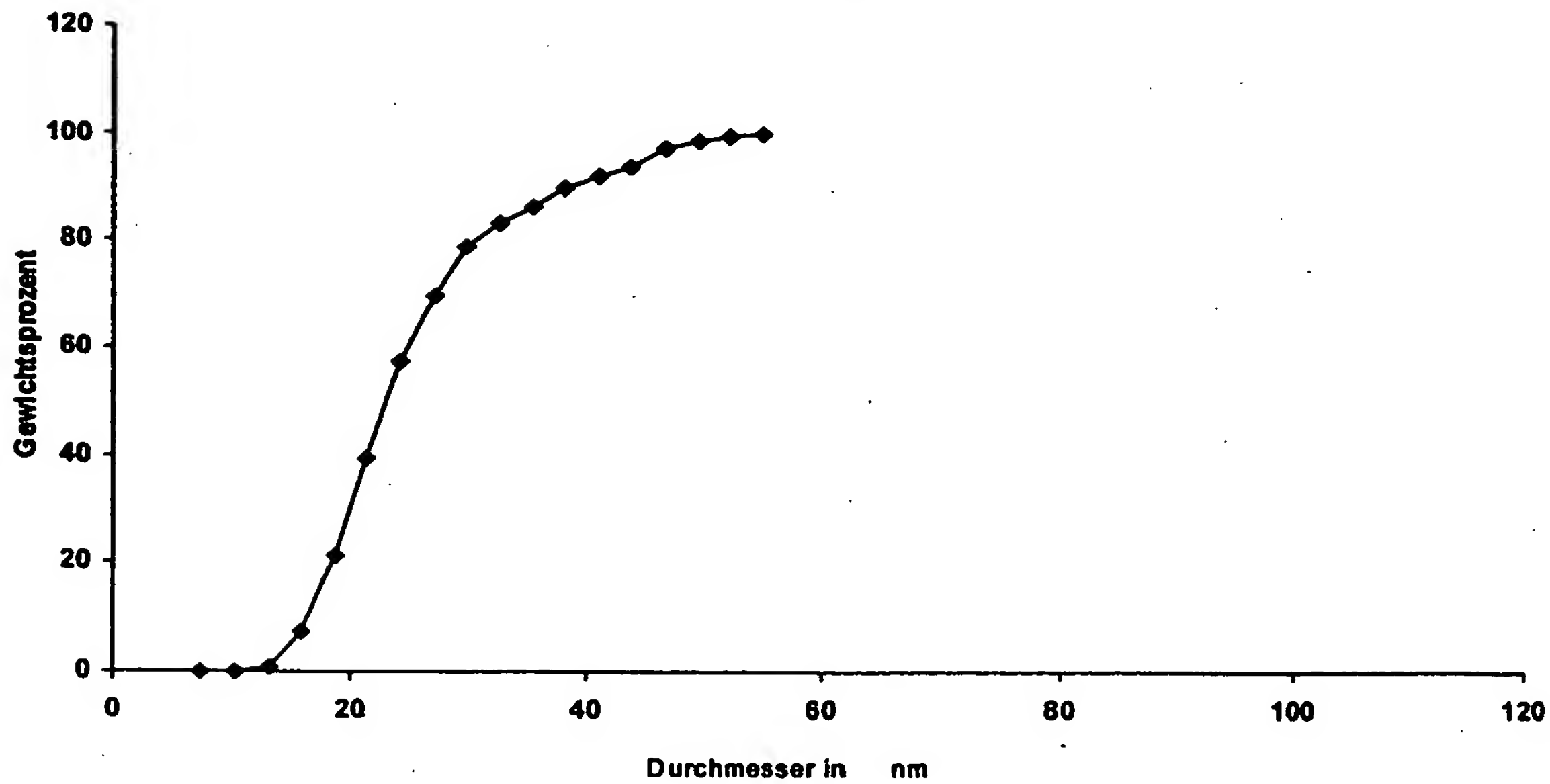


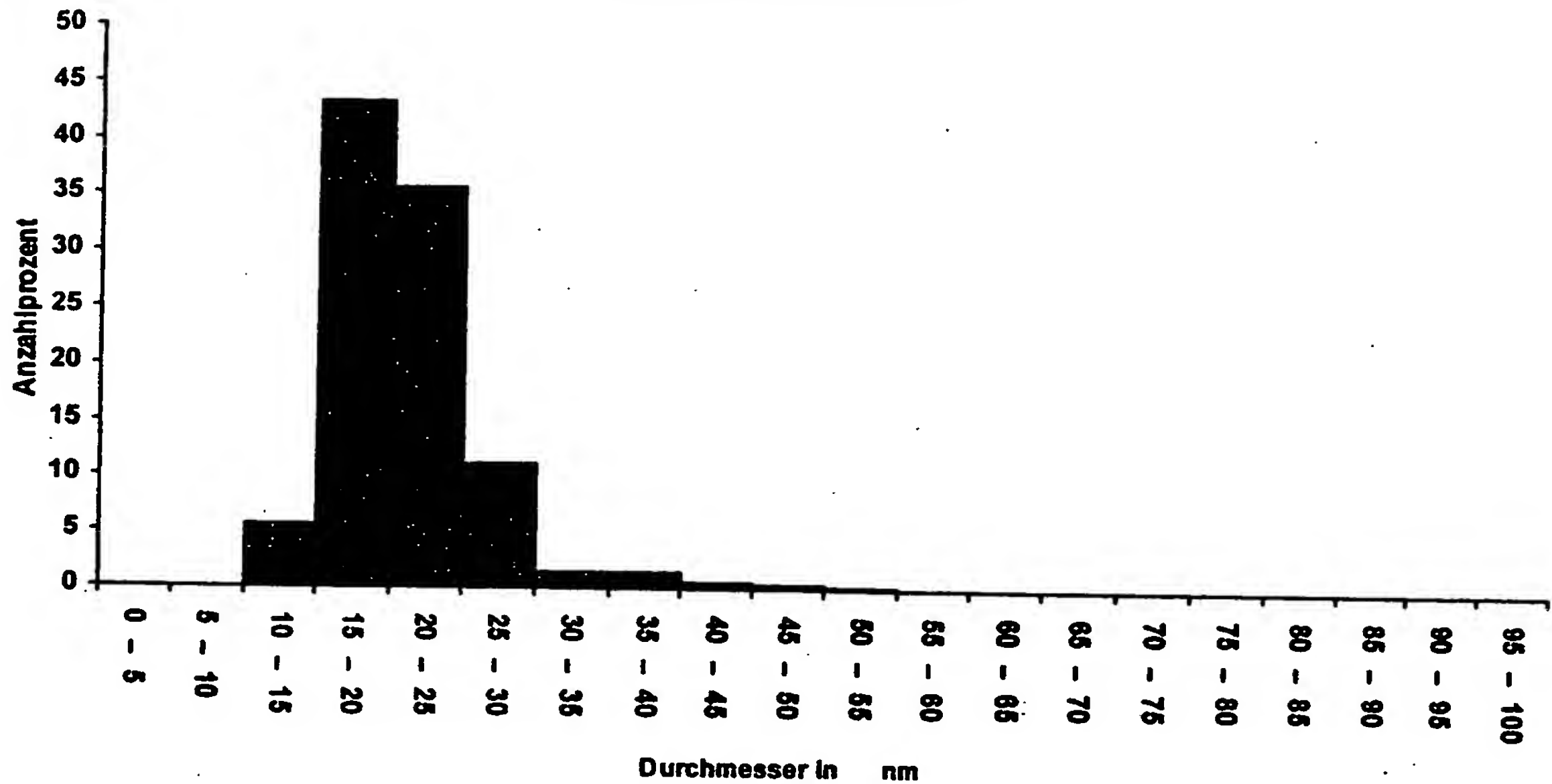
Figure 12

12

Ergebnisse der Teilchenauszahlung der Pulver des Beispiels 7:

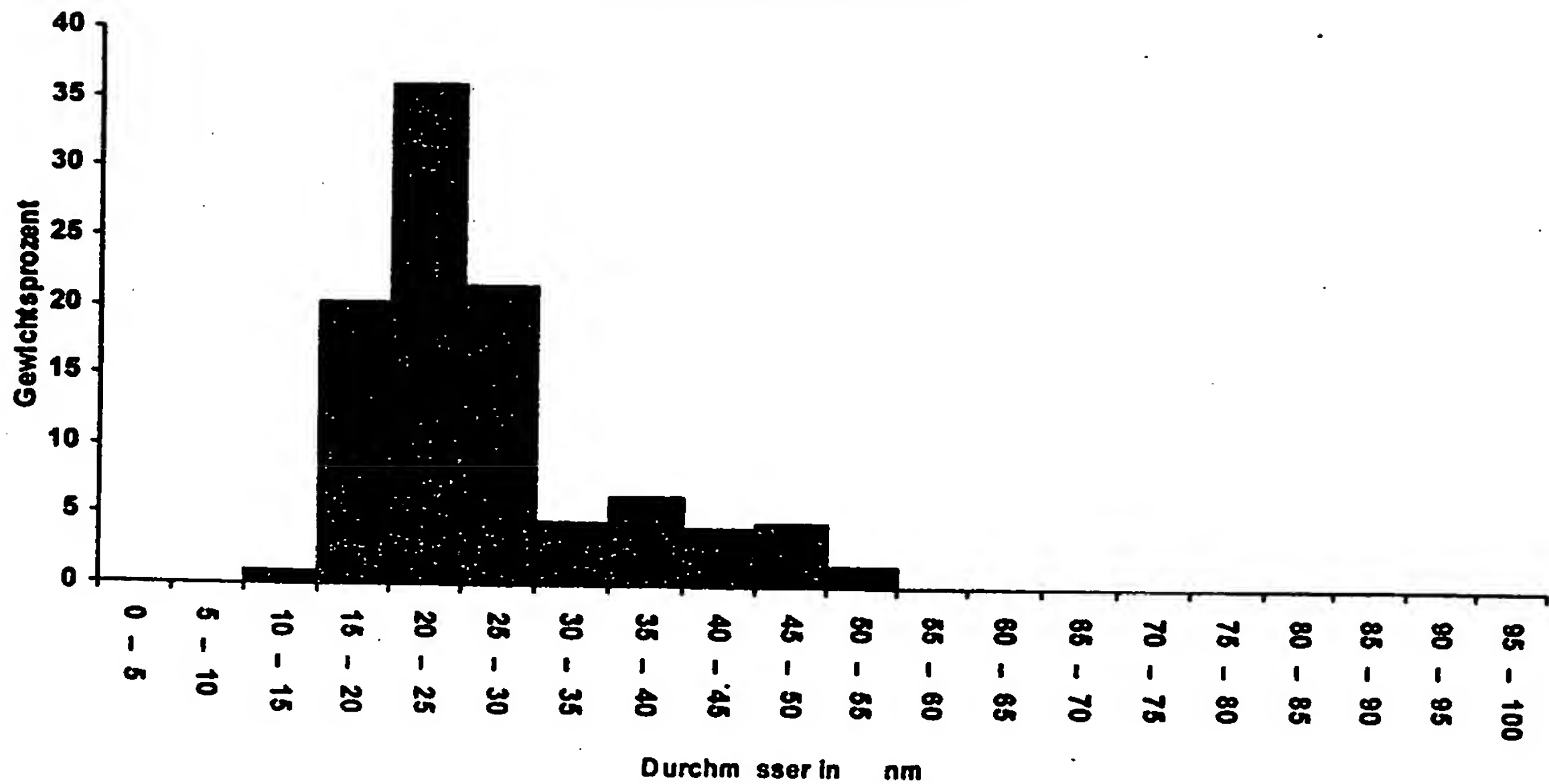
## Anzahlverteilung

### Klassenhäufigkeit



## Gewichtsverteilung

### Klassenhäufigkeit



Figur 13  
13